PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2004-273677

(43)Date of publication of application: 30.09.2004

(51)Int,Cl,

H01L 29/786 H01L 51/00

(21)Application number: 2003-061194

(71)Applicant: KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

(22)Date of filing:

07.03.2003

(72)Inventor: KATAKURA RIE

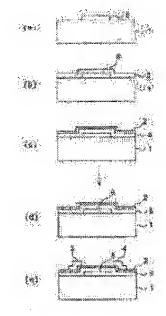
HIRAI KATSURA FUKUDA MITSUHIRO

KITA HIROSHI

(54) ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic thin film transistor element having high production efficiency, which comprises an organic semiconductor layer comprising acenes of large carrier mobility, and to provide a method for manufacturing the transistor element.

SOLUTION: The method for manufacturing the organic thin film transistor element comprises steps of forming a gate electrode and a gate insulating film on a surface of a substrate, forming on the gate insulating film a layer comprising a precursor of acenes which has at least one radial that can be separated by protonation, and converting the precursor of acenes to acenes by heating the layer to obtain the organic semiconductor layer.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

An organic thin film transistor element which is provided with an organic semiconductor layer containing the acenes changed from an acene precursor which has at least one basis which can disconnect itself by pro TONETO by disconnection, and is characterized by things.

[Claim 2]

The organic thin film transistor element according to claim 1, wherein electric dissociation exponent values of conjugate acid of a leaving group [TONETO / leaving group / pro] are 10-20.

[Claim 3]

The organic thin film transistor element according to claim 1 or 2, wherein said acene precursor is a pentacene precursor.

[Claim 4]

The organic thin film transistor element according to claim 3, wherein said pentacene precursor is a compound expressed with a following general formula (1).

[Chemical formula 1]

[R expresses an organic group of a hydrogen atom or monovalence among a formula.] [Claim 5]

After forming a layer containing an acene precursor which has at least one basis which can disconnect itself by pro TONETO on the surface of a substrate, A manufacturing method of an organic thin film transistor element of Claims 1–4 changing this acene precursor into acenes and considering it as an organic semiconductor layer by heating this layer given in any 1 clause. [Claim 6]

A manufacturing method of the organic thin film transistor element according to claim 5, wherein said heating is performed under existence of acid.

[Claim 7]

After forming a gate electrode and gate dielectric film on the surface of a substrate, on this gate dielectric film, A manufacturing method of an organic thin film transistor element changing this acene precursor into acenes and considering it as an organic semiconductor layer by heating this layer after forming a layer containing an acene precursor which has at least one basis which can disconnect itself by pro TONETO.

[Claim 8]

A manufacturing method of the organic thin film transistor element according to claim 7, wherein said heating is performed under existence of acid.

[Claim 9]

A manufacturing method of the organic thin film transistor element according to claim 7 or 8, wherein electric dissociation exponent values of conjugate acid of a leaving group [TONETO / leaving group / pro] are 10-20.

[Claim 10]

A manufacturing method of an organic thin film transistor element of Claims 7-9, wherein said acene precursor is a pentacene precursor given in any 1 clause.

[Claim 11]

A manufacturing method of the organic thin film transistor element according to claim 10, wherein said pentacene precursor is a compound expressed with said general formula (1).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to an organic thin film transistor element and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The needs for a flat-panel display are growing as a display for computers with the spread of information terminals, the opportunity for the information conventionally provided with the paper medium to be electronized and provided increases with progress of computerization, and it is thin, and light — the needs for electronic paper or a digital paper are also growing easily as an expression medium for mobile which can be carried.

[0003]

The expression medium is formed using the element which generally used a liquid crystal, organic electroluminescence, an electrophoresis, etc. in the monotonous type display device. In such an expression medium, in order to secure the homogeneity of screen intensity, screen rewriting speed, etc., the technology using the active driver element constituted by the thin film transistor (TFT) as a picture driver element is in use.

[0004]

A TFT element is usually manufactured here by mainly forming metal thin films, such as semiconductor membrane, such as a-Si (amorphous silicon) and p-Si (polysilicon), a source, a drain, a gate electrode, one by one on a substrate on a glass substrate. In addition to the film formation process which requires vacuum system equipment and high-temperature-processing processes, such as CVD and sputtering, a high-precision photolithograph process is usually needed for manufacture of the flat-panel display using this TFT, and the load of facility cost and a running cost is dramatically large. In connection with the needs of big-screen-izing of a display in recent years, those costs are very huge.

[0005]

In recent years, research and development of the organic TFT element using the organic semiconductor material as technology of compensating the demerit of the conventional TFT element are furthered briskly.

[0006]

Although various organic semiconductor materials are proposed, pentacene is known as what provides the organic TFT element of high carrier mobility (refer to patent documents 1). However, since the thin film of pentacene is formed by vacuum evaporation here, a vacuum process is needed and there is a problem that productive efficiency is low and cost becomes high.

[0007]

The technology which disassembles this pentacene precursor and forms a pentacene thin film is proposed by heat—treating the thin film of the pentacene precursor which has the halogenation cyclohexadiene of cross—linking ****** as a method of improving this problem (refer to nonpatent literature 1). Although it becomes unnecessary [a vacuum process like the patent documents 1] in this technology, this pentacene precursor is compounded under ultra—high pressure, and its productive efficiency is not low realistic. There is a problem that the pentacene

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.i... 2011/04/21

produced by doing in this way has low carrier mobility.

[8000]

[Patent documents 1]

JP.2001-94107,A

[0009]

[Nonpatent literature 1]

Advanced Materials, 1999, vol.11, p480-p483

[0010]

[Problem to be solved by the invention]

Therefore, the purpose of this invention is for productive efficiency to provide an organic thin film transistor element provided with the organic semiconductor layer containing the high and, big acenes of carrier mobility, and a manufacturing method for the same.

[0011]

[Means for solving problem]

The purpose of describing this invention above is attained by the following composition. [0012]

(1) The organic thin film transistor element which is provided with the organic semiconductor layer containing the acenes changed from the acene precursor which has at least one basis which can disconnect itself by pro TONETO by disconnection, and is characterized by things. [0013]

(2) An organic thin film transistor element given in (1), wherein the electric dissociation exponent values of the conjugate acid of the leaving group [TONETO / leaving group / pro] are 10-20. [0014]

(3) (1) or an organic thin film transistor element given in (2), wherein said acene precursor is a pentacene precursor.

[0015]

(4) An organic thin film transistor element given in (3), wherein said pentacene precursor is a compound expressed with a following general formula (1). [0016]

[Chemical formula 2]

[0017]

[R expresses an organic group of a hydrogen atom or monovalence among a formula.]

(5) After forming a layer containing an acene precursor which has at least one basis which can disconnect itself by pro TONETO on the surface of a substrate, A manufacturing method of an organic thin film transistor element of (1) thru/or (4) given in any 1 clause changing this acene precursor into acenes and considering it as an organic semiconductor layer by heating this layer.

[0018]

(6) A manufacturing method of an organic thin film transistor element given in (5), wherein said heating is performed under existence of acid.

[0019]

(7) After forming a gate electrode and gate dielectric film on the surface of a substrate, A manufacturing method of an organic thin film transistor element changing this acene precursor into acenes and considering it as an organic semiconductor layer by heating this layer after

forming a layer containing an acene precursor which has at least one basis which can disconnect itself by pro TONETO on this gate dielectric film.
[0020]

- (8) A manufacturing method of an organic thin film transistor element given in (7), wherein said heating is performed under existence of acid.
 [0021]
- (9) A manufacturing method of an organic thin film transistor element (7) or given in (8), wherein electric dissociation exponent values of conjugate acid of a leaving group [TONETO / leaving group / pro] are 10-20.
- [0022]
 (10) A manufacturing method of the organic thin film transistor element of (7) thru/or (9) given in any 1 clause, wherein said acene precursor is a pentacene precursor.
 [0023]
- (11) A manufacturing method of an organic thin film transistor element given in (10), wherein said pentacene precursor is a compound expressed with said general formula (1). [0024]

[Mode for carrying out the invention]

The big feature of this invention is that it uses as the organic semiconductor for organic thin film transistor elements acenes changed from the acene precursor which has at least one basis from which it can secede by pro TONETO by disconnection. In the following explanation, as long as there is no notice especially, the acene precursor which has at least one basis which can disconnect itself by pro TONETO is called acene precursor concerning this invention, and the acenes changed from the acene precursor concerning this invention by disconnection are called acenes concerning this invention.

[0025]

In this invention, acenes say the compound which the benzene ring condensed, and, specifically, naphthalene, anthracene, tetracene, pentacene, HEKISASEN, phenanthrene, pyrene, etc. are mentioned. When carrier mobility, productive efficiency, etc. are taken into consideration, acenes especially desirable also in this are pentacene.

[0026]

It is preferred that the electric dissociation exponent values of the conjugate acid of the leaving group [TONETO / leaving group / pro] are 10-20 as an acene precursor concerning this invention.

[0027]

When it is made into a thin film, the acene precursor concerning this invention disconnects itself easily with heating, and is changed into acenes. Although cooking temperature changes with the kind of acene precursor, thickness of a thin film, etc., 150–300 ** of it may be sufficient in general. Although cooking time changes with the kind of acene precursor, the thickness of a thin film, cooking temperature, etc., 5 to 20 minutes may be sufficient as it in general. By making acid exist, cooking temperature is lower and cooking time can be shortened more. The light-and-heat conversion layer of a description is also applicable to the Patent Application No. 2002–309483 Description.

[0028]

As a typical pentacene precursor of the acene precursor concerning this invention, the compound expressed with the following general formula (1) is preferred.

[0029]

[Chemical formula 3]

一般式(1)

[0030]

R expresses the organic group of a hydrogen atom or monovalence among a formula. As an organic group of monovalence, although an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, a heterocycle group, an alkenyl group, an alkynyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, a halogen atom, etc. are mentioned, it is an alkyl group preferably. An alkyl group may be further replaced by the organic group of monovalence. As an example of an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, i-propyl group, t-butyl group, etc. are mentioned, for example. [0031]

The acene precursor concerning this invention can be obtained from a commercial raw material by the ability to compound it easily. For example, the compound expressed with said general formula (1) which is a desirable compound of the typical pentacene precursor as an acene precursor is obtained by the following methods.

(Synthetic example 1) Composition of compound A

The hydriodic acid 175g was added to the suspension which added 7.0 g of pentacene 6.13—quinone to 350 ml of acetic acid bottom 57% of a nitrogen atmosphere, and heating flowing back was carried out for 5 hours. After radiational cooling, the sediment was filtered and rinsed and it dried, after adding 700 ml of sodium—pyrosulfite solution to a reaction mixture 1%. The obtained solid was recrystallized with toluene and 5.0 g of pentacene 6(13H)—one was obtained (74% of yield).

[0033]

[0032]

Next, 1050 ml of ethanol and the mixed solvent of 165 ml of water were made to suspend 5.0 g of pentacene 6(13H)—one, and under a nitrogen atmosphere, the sodium borohydride 8g was added and it stirred at the room temperature for 20 hours. Sal—ammoniac solution was added to the obtained reaction mixture 3%, suction filtration of the sludge was carried out, and it dried after washing with water. The obtained white solid was further recrystallized with toluene, and 3.9 g of compound A of the following structure was obtained. (78% of yield) [0034]

[Chemical formula 4]

化合物A

[0035]
A reaction scheme is shown below.
[0036]
[Chemical formula 5]

[0037]

(Synthetic example 2) Composition of the compound B 1.0 g of compound A was dissolved in 500 ml of methyl ethyl ketone, under a nitrogen atmosphere, the potassium carbonate 1.2g and 0.5 g of iodomethane were added, and stirring was performed at 60 ** for 4 hours. Water was added to the obtained reaction mixture, the

organic layer was separated, this was condensed, and the solid was deposited. The obtained solid was recrystallized with toluene after filtration, and the compound B0.76g of the following structure was obtained (73% of yield).

[8800]

[Chemical formula 6]

化合物B

[0039]

A reaction scheme is shown below.

[0040]

[Chemical formula 7]

[0041]

What is necessary is just to heat this layer, after forming the layer which contains the acene precursor concerning this invention on the surface of a substrate, in order to manufacture the organic thin film transistor element which is one embodiment of this invention. What is necessary is just to heat this layer, after forming the layer containing the acene precursor concerning this invention on this gate dielectric film after forming a gate electrode and gate dielectric film on the surface of a substrate, in order to manufacture the organic thin film transistor element which is another embodiment. It is preferred to perform heating under existence of acid in respect of efficiency. Here, with the bottom of existence of acid, it can also heat in an acid atmosphere by the ability to also make the layer containing the acene precursor concerning this invention contain acid beforehand.

[0042]

Formation of the layer containing the acene precursor concerning this invention dissolves the acene precursor concerning this invention in an organic solvent, for example, chloroform, and can form it easily by casting by an applicator etc. Although the thickness of cast membrane changes with the kind of acene precursor concerning this invention, uses of an organic thin film transistor element, etc., it is 30–100 nm preferably 20–500 nm in general.

[0043]

Next, the general thing an organic thin film transistor element concerning this invention and a manufacturing method for the same are [a thing] related is described.
[0044]

The top gate type which an organic thin film transistor element has the source electrode and drain electrode which were connected by the organic semiconductor channel on the surface of a substrate, and has a gate electrode via a gate insulating layer on it, It is divided roughly into the bottom product gated mode which has a gate electrode first and has the source electrode connected by the organic semiconductor channel via the gate insulating layer, and a drain electrode on the surface of a substrate. In this invention, although any type is preferably applicable, especially a bottom product gated mode is preferred.

[0045]

this invention **** — it not being limited but especially, if the material which forms a source electrode, a drain electrode, and a gate electrode is a conductive material, Platinum, gold, silver, nickel, chromium, copper, iron, tin, antimonial lead, tantalum, Indium, palladium, a tellurium, a rhenium, iridium, aluminum, A ruthenium, germanium, molybdenum, tungsten, tin-oxide antimony, Indium tin oxide (ITO), a fluoride dope zinc oxide, zinc, carbon, Graphite, glassy carbon, silver paste, and carbon paste, Lithium, beryllium, sodium, magnesium, potassium, calcium, A scandium, titanium, manganese, a zirconium, gallium, niobium, Sodium, a sodium potassium alloy, magnesium, lithium, Although aluminum, magnesium / copper mixture, magnesium / silver mixture, magnesium / aluminum mixture, magnesium / indium mixture, aluminum/aluminum oxide mixture, lithium / aluminum mixture, etc. are used, In particular, platinum, gold, silver, copper, aluminum, indium, ITO, and carbon are preferred. Or the complex etc. of the publicly known conductive polymer which raised conductivity with doping etc., for example, conductive polyaniline, conductive polypyrrole, a conductive polythiophene, polyethylene dioxythiophene, and polystyrene sulfonate are used suitably. In a contact surface with a semiconductor layer, what has few electrical resistance is especially preferred. 100461

The conductive thin film formed as a formation method of an electrode using methods, such as vacuum evaporation and sputtering, by using the above as a raw material, There is the method of etching using the resist by hot printing, an ink jet, etc. on metallic foils, such as the method and aluminum which carry out electrode formation using the publicly known photolithograph method or the lift-off method, and copper. The solution of a conductive polymer or dispersion liquid, and conductive particle dispersion liquid may be directly patterned by an ink jet, and it may form by RISOGURAFU, laser ablation, etc. from a coating film. The method of patterning the ink which furthermore contains a conductive polymer and a conductive particle, conductive paste, etc. by print processes, such as letterpress, an intaglio, lithography, and screen-stencil, can also be

used. [0047]

Although various insulator layers can be used as a gate insulating layer, an inorganic oxide film with especially high specific inductive capacity is preferred. As an inorganic oxide, a silicon oxide, an aluminum oxide, tantalum oxide, Titanium oxide, the tin oxide, vanadium oxide, Barium titanate strontium, barium titanate zirconate, lead zirconate titanate, a lead titanate lantern, strontium titanate, barium titanate, barium fluoride magnesium, titanic acid bismuth, strontium titanate bismuth, Strontium bismuth tantalate, niobium tantalate acid bismuth, bird oxide yttrium, etc. are mentioned. Among those, a silicon oxide, an aluminum oxide, tantalum oxide, and titanium oxide are preferred. Inorganic nitrides, such as silicon nitride and an aluminum nitride, can also be used conveniently.

[0048]

As a formation method of the above-mentioned coat, a vacuum deposition method, molecular beam epitaxy, The ion cluster beam method, the low energy ion beam method, the ion plating method, Dry processes, such as a CVD method, sputtering process, and an atmospheric pressure plasma process, A spray coating method, a spin coat method, the blade coat method, a dip coating method, Wet process, such as a method by patterning of the method by spreading, printing, an ink jet, etc. of the cast method, the roll coat method, the bar coat method, the die coat method, etc., is mentioned, and it can be used according to material. [0049]

The method of wet process applying the liquid which distributed the particles of the inorganic oxide using distributed adjuvants, such as a surface-active agent, if needed in arbitrary organic solvents or water, and drying, and what is called a sol gel process that applies the solution of an oxide precursor, for example, an alkoxide object, and is dried are used.

[0050]

An atmospheric pressure plasma process is [among these] preferred.

The formation method of the insulator layer by the plasma film production processing under atmospheric pressure, By the processing which discharges under atmospheric pressure or the pressure near the atmospheric pressure, carries out plasma excitation of the reactive gas, and forms a thin film on a base material. The method is indicated in each gazette of JP,11-61406,A, said 11-133205, JP,2000-121804,A, said 2000-147209, and the 2000-185362 grade (it is also hereafter called an atmospheric pressure plasma process). this — the thin film of highly efficient nature — productivity — it can form highly.

[0051]

As an organic compound coat, polyimide, polyamide, polyester, The photo-setting resin of polyacrylate, an optical radical polymerization system, and an optical cation polymerization system or the copolymer containing an acrylonitrile ingredient, polyvinyl phenol, polyvinyl alcohol, novolak resin, cyanoethyl pullulan, etc. can also be used.

[0052]

As a method of forming an organic compound coat, said wet process is preferred. An inorganic oxide film and an organic acid ghost coat can be laminated and used together. Generally as thickness of these insulator layers, 50 nm - 3 micrometers are 100 nm - 1 micrometer preferably.

[0053]

As a substrate, it comprises glass and a flexible sheet made of resin, for example, a plastic film can be used as a sheet. As said plastic film, for example Polyethylene terephthalate (PET), Polyethylenenaphthalate (PEN), polyether sulphone (PES), The film etc. which consist of polyether imide, a polyether ether ketone, a polyphenylene sulfide, polyarylate, polyimide, BORIKABONETO (PC), cellulose triacetate (TAC), cellulose acetate propionate (CAP), etc. are mentioned. Thus, while being able to attain a weight saving compared with the case where a glass substrate is used and being able to improve portability by using a plastic film, the tolerance over a shock can be improved.

[0054]

[Working example]

Hereafter, although working example explains this invention, this invention is not limited to this. [0055]

Working example 1

After forming a 2000–A-thick oxidizing film in the Si wafer of the resistivity of 0.01ohm, and cm, the often refined chloroform fluid of compound A was applied using the applicator, it dried, and cast membrane (50 nm in thickness) was formed. Among a nitrogen gas atmosphere, when heat treatment for 10 minutes was performed at 200 **, the thin film of pentacene was formed. The mask was used for the surface of this film, gold was vapor-deposited on it, the source and the drain electrode were formed in it, and the channel width of W= 3 mm and L= 20 micrometers of channel length's organic thin film transistor element (this invention sample 1) were produced. [0056]

this invention sample 2 as well as this invention sample 1 was produced except having replaced with the compound A in this invention sample 1, and having used the compound B.

The comparison sample 1 as well as this invention sample 1 was produced except having replaced with the compound A in this invention sample 1, and having used the comparison compound (said nonpatent literature 1, a compound given in p481, and a structural formula are shown below.).

[0058]

[Chemical formula 8]

[0059]

this invention sample 1 and this invention sample 2 showed the good operating characteristic of the p channel enhancement type FET (field-effect transistor). However, the comparison sample 1 did not show a good operating characteristic.

[0060] A result is shown in Table 1.

[0061]

[Table 1]

| 試料 | キャリア移動度 (cm²/Vs) |
|---------|---------------------|
| 本発明試料1 | 0.32 |
| 本発明試料 2 | 0.28 |
| 比 較試料1 | 0.09 |

[0062]

this invention sample 1 and this invention sample 2 are understood that carrier mobility is large 3 or more times compared with the comparison sample 1 from Table 1.

[0063]

Working example 2

On the 200-micrometer-thick polyether sulphone (PES) film substrate 1, after painting the photosensitive resist for photolithographs, the 20-micrometer-wide gate bus line (electrode) was formed by the lift-off method. The gate electrode 6 formed aluminum in thickness of 2000 A by sputtering (drawing 1 (a)). Subsequently, after carrying out anodizing of this Al film using the phosphoric acid aqueous solution and forming 1500-A aluminum oxide coating, the 500-A-thick silicon-oxide film was provided as the gate insulating layer 5 by the atmospheric pressure plasma process (drawing 1 (b)). On the gate insulating layer 5, the often refined chloroform fluid of compound A was applied using the applicator, it dried, and the cast membrane (50 nm in thickness) which is the organic semiconductor layer 2 was formed (drawing 1 (c)). Subsequently, among a nitrogen gas atmosphere, when heat treatment for 10 minutes was performed at 200 **, the organic semiconductor layer 2 was changed into pentacene (drawing 1 (d)). 2000-A-thick gold was vapor-deposited via the mask, and the source electrode 3 and the drain electrode 4 were formed (drawing 1 (e)).

[0064]

TFT produced by the above showed the good static characteristic and operation nature of the p channel enhancement type FET (field-effect transistor).
[0065]

[Effect of the Invention]

According to this invention, an organic thin film transistor element which productive efficiency equips with the organic semiconductor layer containing the high and, big acenes of carrier mobility, and a manufacturing method for the same were able to be provided.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an imaged figure showing the TFT production processes of working example.

[Explanations of letters or numerals]

- 1 Substrate
- 2 Organic semiconductor layer
- 3 Source electrode
- 4 Drain electrode
- 5 Gate insulating layer
- 6 Gate electrode

[Translation done.]

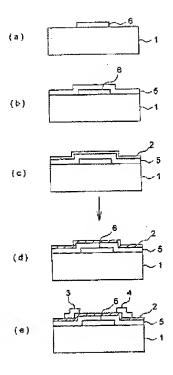
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-273677 (P2004-273677A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. C1.7

 $\mathbf{F} \mathbf{I}$

テーマコード (参考)

HO1L 29/786 HO1L 51/00 HO1L 29/78

5F110

HO1L 29/28

審査請求 未請求 請求項の数 11 OL (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-61194 (P2003-61194) (22) 出願日 平成15年3月7日 (2003.3.7) (71) 出願人 000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 片倉 利恵

618B

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(72) 発明者 平井 桂

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(72) 発明者 福田 光弘

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会

社内

最終頁に続く

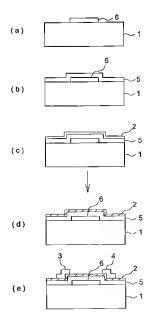
(54) 【発明の名称】有機薄膜トランジスタ素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】生産効率が高く且つキャリア移動度の大きなアセン類を含有する有機半導体層を備えてなる有機薄膜トランジスタ素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】基板の表面に、ゲート電極及びゲート絶縁 膜を形成した後、該ゲート絶縁膜の上に、プロトネート により脱離し得る基を少なくとも一つ有するアセン類前 駆体を含有する層を形成した後、該層を加熱することに より該アセン類前駆体をアセン類に変換し有機半導体層 とすることを特徴とする有機薄膜トランジスタ素子の製 造方法。

選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロトネートにより脱離し得る基を少なくとも一つ有するアセン類前駆体から脱離により 変換されたアセン類を含有する有機半導体層を備えてなることを特徴とする有機薄膜トラ ンジスタ素子。

【請求項2】

プロトネートする脱離基の共役酸の p K a 値が $10 \sim 20$ であることを特徴とする請求項 1 記載の有機薄膜トランジスタ素子。

【請求項3】

前記アセン類前駆体がペンタセン前駆体であることを特徴とする請求項1又は2記載の有機薄膜トランジスタ素子。

【請求項4】

前記ペンタセン前駆体が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項3記載の有機薄膜トランジスタ素子。

【化1】

一般式(1)

[式中、Rは水素原子又は一価の有機基を表す。]

【請求項5】

基板の表面に、プロトネートにより脱離し得る基を少なくとも一つ有するアセン類前駆体を含有する層を形成した後、該層を加熱することにより該アセン類前駆体をアセン類に変換し有機半導体層とすることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

【請求項6】

前記加熱が酸の存在下で行われることを特徴とする請求項 5 記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

【請求項7】

基板の表面に、ゲート電極及びゲート絶縁膜を形成した後、該ゲート絶縁膜の上に、プロトネートにより脱離し得る基を少なくとも一つ有するアセン類前駆体を含有する層を形成した後、該層を加熱することにより該アセン類前駆体をアセン類に変換し有機半導体層とすることを特徴とする有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

【請求項8】

前記加熱が酸の存在下で行われることを特徴とする請求項7記載の有機薄膜トランジスタ 40素子の製造方法。

【請求項9】

プロトネートする脱離基の共役酸の p K a 値が $10 \sim 20$ であることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

【請求項10】

前記アセン類前駆体がペンタセン前駆体であることを特徴とする請求項7乃至9のいずれか1項記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

【請求項11】

前記ペンタセン前駆体が前記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項10記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

20

10

30

JU

50

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機薄膜トランジスタ素子及びその製造方法に関する。

[00002]

【従来の技術】

情報端末の普及に伴い、コンピュータ用のディスプレイとしてフラットパネルディスプレイに対するニーズが高まっている。又、さらに情報化の進展に伴い、従来紙媒体で提供されていた情報が電子化されて提供される機会が増え、薄くて軽い、手軽に持ち運びが可能なモバイル用表示媒体として、電子ペーパーあるいはデジタルペーパーへのニーズも高まりつつある。

[0003]

一般に平板型のディスプレイ装置においては液晶、有機EL、電気泳動などを利用した素子を用いて表示媒体を形成している。又、こうした表示媒体では画面輝度の均一性や画面書き換え速度などを確保するために、画像駆動素子として薄膜トランジスタ(TFT)により構成されたアクティブ駆動素子を用いる技術が主流になっている。

[00004]

ここでTFT素子は、通常、ガラス基板上に、主にa-Si(アモルファスシリコン)、p-Si(ポリシリコン)などの半導体薄膜や、ソース、ドレイン、ゲート電極などの金属薄膜を基板上に順次形成していくことで製造される。このTFTを用いるフラットパネルディスプレイの製造には通常、CVD、スパッタリングなどの真空系設備や高温処理工程を要する薄膜形成工程に加え、精度の高いフォトリソグラフ工程が必要とされ、設備コスト、ランニングコストの負荷が非常に大きい。さらに、近年のディスプレイの大画面化のニーズに伴い、それらのコストは非常に膨大なものとなっている。

[0005]

近年、従来のTFT素子のデメリットを補う技術として、有機半導体材料を用いた有機TFT素子の研究開発が盛んに進められている。

[0006]

様々な有機半導体材料が提案されているが、高いキャリア移動度の有機TFT素子を提供するものとしてペンタセンが知られている(特許文献1参照)。しかし、ここではペンタセンの薄膜は蒸着により形成されるので、真空プロセスが必要になり、生産効率が低く、コストが高くなるといった問題がある。

[0007]

この問題を改良する方法として、橋架け構造のハロゲン置換シクロヘキサジエンを有するペンタセン前駆体の薄膜を熱処理することにより、このペンタセン前駆体を分解しペンタセン薄膜を形成する技術が提案されている(非特許文献 1 参照)。この技術では、特許文献 1 のような真空プロセスは不要となるが、このペンタセン前駆体は、超高圧下で合成されており、生産効率が低く現実的でない。又、このようにして得られたペンタセンはキャリア移動度が低いといった問題がある。

[0008]

40

50

10

20

30

【特許文献1】

特 開 2 0 0 1 - 9 4 1 0 7 号 公 報

[0009]

【非特許文献1】

Advanced Materials, 1999, vol. 11, p480 \sim p483 [0010]

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、生産効率が高く且つキャリア移動度の大きなアセン類を含有する有機半導体層を備えてなる有機薄膜トランジスタ素子及びその製造方法を提供することである。

[0011]

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記構成によって達成される。

[0012]

(1) プロトネートにより脱離し得る基を少なくとも一つ有するアセン類前駆体から脱離により変換されたアセン類を含有する有機半導体層を備えてなることを特徴とする有機 薄膜トランジスタ素子。

[0013]

(2) プロトネートする脱離基の共役酸の p K a 値が $10 \sim 20$ であることを特徴とする (1) 記載の有機薄膜トランジスタ素子。

[0014]

(3) 前記アセン類前駆体がペンタセン前駆体であることを特徴とする(1)又は(2) 記載の有機薄膜トランジスタ素子。

[0015]

(4) 前記ペンタセン前駆体が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴と する(3)記載の有機薄膜トランジスタ素子。

[0016]

【化2】

一般式(1)

20

30

40

50

10

[0017]

[式中、Rは水素原子又は一価の有機基を表す。]

(5) 基板の表面に、プロトネートにより脱離し得る基を少なくとも一つ有するアセン 類前駆体を含有する層を形成した後、該層を加熱することにより該アセン類前駆体をアセン類に変換し有機半導体層とすることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか1項記載 の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

[0018]

(6) 前記加熱が酸の存在下で行われることを特徴とする (5) 記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

[0019]

(7) 基板の表面に、ゲート電極及びゲート絶縁膜を形成した後、該ゲート絶縁膜の上に、プロトネートにより脱離し得る基を少なくとも一つ有するアセン類前駆体を含有する層を形成した後、該層を加熱することにより該アセン類前駆体をアセン類に変換し有機半導体層とすることを特徴とする有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

[0020]

(8) 前記加熱が酸の存在下で行われることを特徴とする (7) 記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

[0021]

(9) プロトネートする脱離基の共役酸の $p K a 値が 10 \sim 20$ であることを特徴とする (7) 又は (8) 記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

[0022]

(10) 前記アセン類前駆体がペンタセン前駆体であることを特徴とする(7)乃至(9)のいずれか1項記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

[0023]

(11) 前記ペンタセン前駆体が前記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする(10)記載の有機薄膜トランジスタ素子の製造方法。

[0024]

【発明の実施の形態】

本発明の大きな特徴は、プロトネートにより離脱し得る基を少なくとも一つ有するアセン 類前駆体から脱離により変換されたアセン類を有機薄膜トランジスタ素子用の有機半導体 とする点にある。以下の説明では、特に断りのない限り、プロトネートにより脱離し得る 基を少なくとも一つ有するアセン類前駆体を本発明に係るアセン類前駆体といい、本発明 に係るアセン類前駆体から脱離により変換されたアセン類を本発明に係るアセン類という

[0025]

本発明において、アセン類とはベンゼン環が複数個縮合した化合物をいい、具体的には、 ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、フェナントレン、ピ レン等が挙げられる。キャリア移動度、生産効率等を考慮すると、この中でも特に好まし いアセン類はペンタセンである。

[0026]

本発明に係るアセン類前駆体としては、プロトネートする脱離基の共役酸の p K a 値が 1 0 ~ 2 0 であることが好ましい。

[0027]

本発明に係るアセン類前駆体は、薄膜としたときに加熱により容易に脱離しアセン類に変換する。加熱温度は、アセン類前駆体の種類、薄膜の膜厚などによって異なるが、おおむね150~300℃でよい。加熱時間は、アセン類前駆体の種類、薄膜の膜厚、加熱温度などによって異なるが、おおむね5~20分でよい。酸を存在させることにより、加熱温度はより低く、加熱時間はより短くすることができる。又、特願2002−309483号明細書に記載の光熱変換層を適用することもできる。

[0028]

本発明に係るアセン類前駆体の代表的なペンタセン前駆体としては、下記の一般式 (1) で表される化合物が好ましい。

[0029]

[化3]

一般式(1)

[0030]

式中、Rは水素原子又は一価の有機基を表す。一価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子等が挙げられるが、好ましくはアルキル基である。また、アルキル基はさらに一価の有機基によって置換されてもよい。アルキル基の例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、iープロピル基、tーブチル基等が挙げられる。

[0031]

本発明に係るアセン類前駆体は、市販の原料から容易に合成して得ることができる。例えば、アセン類前駆体としての代表的なペンタセン前駆体の好ましい化合物である前記一般

10

20

30

40

50

式(1)で表される化合物は以下の方法により得られる。

[0032]

(合成例1) 化合物 A の合成

ペンタセンー 6 、 1 3 ーキノン 7 . 0 g を酢酸 3 5 0 m 1 に加えた懸濁液に、窒素雰囲気下 5 7 % ヨウ化水素酸 1 7 5 g を加え 5 時間加熱還流した。放冷後、反応混合物に 1 % ピロ亜硫酸ナトリウム水溶液 7 0 0 m 1 を加えた後、沈殿物を濾過し水洗して乾燥した。得られた固体をトルエンで再結晶し、ペンタセンー 6 (1 3 H)ーオン 5 . 0 g を得た(収率 7 4 %)。

[0033]

次にペンタセンー6(13H)ーオン5.0gをエタノール1050ml、水165mlの混合溶媒に懸濁させ、窒素雰囲気下、水素化ホウ素ナトリウム8gを加え室温で20時間攪拌した。得られた反応混合物に3%塩化アンモニア水溶液を加え、析出物を吸引濾過し水で洗浄後乾燥した。得られた白色固体をさらにトルエンで再結晶し、下記構造の化合物A3.9gを得た。(収率78%)

[0034]

【化4】

化合物A

OH OH

[0035]

反応スキームを下記に示す。

[0036]

【化5】

10

20

[0037]

(合成例2) 化合物 B の合成

化合物 A 1. 0 g をメチルエチルケトン 5 0 0 m l に溶解し、窒素雰囲気下、炭酸カリウム 1. 2 g とヨードメタン 0. 5 g を加え 6 0 $\mathbb C$ で 4 時間攪拌を行った。得られた反応混合物に水を加え有機層を分離し、これを濃縮して固体を析出させた。濾別後、得られた固体をトルエンで再結晶し、下記構造の化合物 B 0. 7 6 g を得た(収率 7 3 %)

10

50

【0038】 【化6】

化合物B

[0039]

反応スキームを下記に示す。

[0040]

【化7】

[0041]

本発明の一実施形態である有機薄膜トランジスタ素子を製造するには、基板の表面に、本発明に係るアセン類前駆体を含有する層を形成した後、該層を加熱するだけでよい。又、

10

20

30

40

50

別の実施形態である有機薄膜トランジスタ素子を製造するには、基板の表面に、ゲート電極及びゲート絶縁膜を形成した後、該ゲート絶縁膜の上に、本発明に係るアセン類前駆体を含有する層を形成した後、該層を加熱するだけでよい。加熱は、酸の存在下で行うことが効率の面で好ましい。ここで、酸の存在下とは、本発明に係るアセン類前駆体を含有する層に予め酸を含有させておくこともできるし、加熱を酸性雰囲気中で行うこともできる

[0042]

本発明に係るアセン類前駆体を含有する層の形成は、本発明に係るアセン類前駆体を有機溶媒、例えばクロロホルムに溶解して、アプリケーターなどによりキャスティングすることにより簡単に形成できる。キャスト膜の膜厚は、本発明に係るアセン類前駆体の種類、有機薄膜トランジスタ素子の用途などによって異なるが、おおむね20~500nm、好ましくは30~100nmである。

[0043]

次に、本発明に係る有機薄膜トランジスタ素子及びその製造方法が関係する一般的なこと について述べる。

[0044]

有機薄膜トランジスタ素子は、基板の表面に、有機半導体チャネルで連結されたソース電極とドレイン電極を有し、その上にゲート絶縁層を介してゲート電極を有するトップゲート型と、基板の表面に、まずゲート電極を有し、ゲート絶縁層を介して有機半導体チャネルで連結されたソース電極とドレイン電極を有するボトムゲート型に大別される。本発明においては、いずれのタイプも好ましく適用できるが、ボトムゲート型が特に好ましい。

[0045]

本発明おいて、ソース電極、ドレイン電極及びゲート電極を形成する材料は導電性材料で あれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、 タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ル テニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化イン ジウム・スズ(ITO)、フッ素ドープ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシ ーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、 マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム 、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マグネシウム、リチウム アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/ア ルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム 混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、ア ルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。あるいはドーピング等で導電率 を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、 導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯 体なども好適に用いられる。中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが 好ましい。

[0046]

電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。又、導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターニングする方法も用いることができる。

[0047]

ゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができるが、特に、比誘電率の高い無機 酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タン タル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム,ジルコニウム酸チタン酸バリウム,ジルコニウム酸チタン酸鉛,チタン酸鉛ランタン,チタン酸ストロンチウム,チタン酸バリウム,フッ化バリウムマグネシウム,チタン酸ビスマス,チタン酸ストロンチウムビスマス,タンタル酸ストロンチウムビスマス,タンタル酸ニオブ酸ビスマス,トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。

[0048]

上記皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、デイップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。

[0049]

ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要に応じて 界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体 、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。

[0050]

これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法である。

大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法は、大気圧又は大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理で、その方法については特開平11-61406、同11-133205、特開2000-121804、同2000-147209、同2000-185362等の各公報に記載されている(以下、大気圧プラズマ法とも称する)。これによって高機能性の薄膜を、生産性高く形成することができる。

[0051]

又、有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。

[0052]

有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。

無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。これら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm~3μm、好ましくは、100nm~1μmである。

[0053]

基板としては、ガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えばプラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ボリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

[0054]

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0055]

実施例1

50

10

20

30

40

抵抗率 0.01Ω ・ cmoSi ウェハーに厚さ 2000 Åの熱酸化膜を形成した後、よく精製された化合物 A のクロロホルム溶液を、アプリケーターを用いて塗布し乾燥し、キャスト膜(厚さ 50nm)を形成した。窒素ガス雰囲気中、200 C にて 10 分間の熱処理を行うと、ペンタセンの薄膜が形成された。この膜の表面に、マスクを用いて金を蒸着し、ソース、ドレイン電極を形成し、チャネル幅 W=3mm、チャネル長 $L=20\mu$ m の有機薄膜トランジスタ素子(本発明試料 1)を作製した。

[0056]

又、本発明試料1における化合物 A に代えて化合物 B を用いた以外は、本発明試料1と同様にして本発明試料2を作製した。

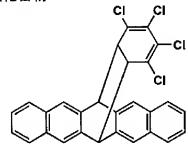
[0057]

さらに、本発明試料1における化合物Aに代えて比較化合物(前記非特許文献1、p481に記載の化合物、構造式は下記に示す。)を用いた以外は、本発明試料1と同様にして比較試料1を作製した。

[0058]

【化8】

比較化合物



[0059]

本発明試料1及び本発明試料2は、pチャネルエンハンスメント型FET (field-effect transistor)の良好な動作特性を示した。しかし、比較試料1 30 は良好な動作特性を示さなかった。

[0060]

結果を表1に示す。

[0061]

【表1】

| 試料 | キャリア移動度 (cm²/Vs) |
|---------|---------------------|
| 本発明試料1 | 0.32 |
| 本発明試料 2 | 0.28 |
| 比 較試料1 | 0.09 |

40

50

10

20

[0062]

表1から本発明試料1及び本発明試料2は比較試料1に比べて、キャリア移動度が3倍以上大きいことがわかる。

[0063]

実施例2

厚さ 2 0 0 μ m の ポリエーテルスルホン (PES) フィルム基板 1 上に、フォトリソグラ

[0064]

以上により作製されたTFTはpチャネルエンハンスメント型FET (field-effect transistor)の良好な静特性、及び動作性を示した。

[0065]

【発明の効果】

本発明によれば、生産効率が高く且つキャリア移動度の大きなアセン類を含有する有機半 導体層を備えてなる有機薄膜トランジスタ素子及びその製造方法を提供することができた

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のTFT作製プロセスを示すイメージ図である。

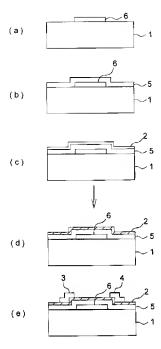
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 有機半導体層
- 3 ソース電極
- 4 ドレイン電極
- 5 ゲート絶縁層
- 6 ゲート電極

10

20

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5F110 AA01 BB01 CC01 CC07 DD01 DD02 DD05 DD13 EE01 EE02 EE03 EE03 EE07 EE42 EE44 FF01 FF02 FF03 FF09 FF24 FF27 FF28 FF29 FF30 CC05 GC25 GC28 GC29 GC42 HK01 HK02 HK03 HK07 HK32 HK33 QQ14